

Process for the preparation of poly-unsaturated ketones

Patent number: EP0062291

Publication date: 1982-10-13

Inventor: JANITSCHKE LOTHAR DR; HOFFMANN WERNER DR;
ARNOLD LOTHAR DR; STROEZEL MANFRED;
SCHEIPER HANS-JUERGEN

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:

- **international:** C07C45/74; C07C49/203

- **european:** C07C45/74; C07C49/203

Application number: EP19820102701 19820331

Priority number(s): DE19813114071 19810408

Also published as:

US4431844 (A1)

JP57179132 (A)

DE3114071 (A1)

EP0062291 (B1)

Cited documents:

DE2637428

FR2275430

[Report a data error here](#)

Abstract not available for EP0062291

Abstract of corresponding document: **US4431844**

An improved process for the preparation of unsaturated ketones of the general formula I (I) where R1 is -CH₃, and R2 and R3 are different and each is H or -CH₃, by reacting an aldehyde of the general formula II (II) with a molar excess of acetone or methyl ethyl ketone at an elevated temperature in the presence of an aqueous alkali metal hydroxide solution, wherein (a) all the reactants are mixed thoroughly, (b) the temperature is kept at from 10 to 120 DEG C. above the boiling point of the lowest-boiling component and (c) the pressure is kept at from p to 100 bar, where p is the vapor pressure of the mixture at the reaction temperature. The products methylpseudoionone, dimethylpseudoionone, pseudoionone, methylpseudoionone and dimethylpseudoionone are useful scents and scent intermediates. In addition, pseudoionone is an important intermediate for the industrial preparation of vitamin A, and 6-methyl-hepta-3,5-dien-2-one is a sought-after aromatic.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 062 291
A1

(1)

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82102701.8

(51) Int. Cl.: C 07 C 45/74, C 07 C 49/203

(22) Anmeldetag: 31.03.82

(30) Priorität: 08.04.81 DE 3114071

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Straße 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

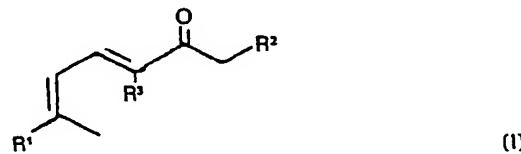
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 13.10.82
Patentblatt 82/41

(72) Erfinder: Janitschke, Lothar, Dr., Wormser Gasse 9A,
D-6711 Kleinledesheim (DE)
Erfinder: Hoffmann, Werner, Dr., Ringstrasse 11 C,
D-6708 Neuhofen (DE)
Erfinder: Arnold, Lothar, Dr., Hausackerweg 11,
D-6900 Heidelberg (DE)
Erfinder: Strozel, Manfred, Zur Bergstrasse 10,
D-6804 Ilvesheim (DE)
Erfinder: Schepler, Hans-Juergen, Pfalzring 46,
D-6704 Mutterstadt (DE)

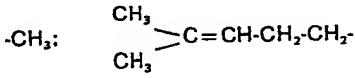
(84) Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI NL

(54) Verbessertes Verfahren zur Herstellung mehrfach ungesättigter Ketone.

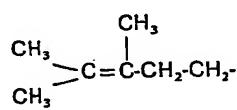
(55) Verbessertes Verfahren zur Herstellung ungesättigter Ketone der allgemeinen Formel I



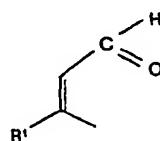
In der der Rest R¹ für



oder



steht und R² und R³ verschieden sind und für H oder -CH₃ stehen, durch Umsetzen eines Aldehyds der allgemeinen Formel II



mit einem molaren Überschuss von Aceton oder Methylethykketon bei erhöhter Temperatur in Gegenwart einer wässrigen Alkalilauge, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) die Reaktion unter intensiver Durchmischung aller Reaktionspartner vornimmt,
- b) hierbei eine Temperatur einhält, die 10 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes der niedrigstsiedenden Reaktionskomponente liegt und
- c) einen Druck von p bis 100 bar einhält, wobei p der Dampfdruck des Reaktionsgemisches bei der Reaktionstemperatur ist.

Die Verfahrensprodukte Methylpseudojonon, Dimethylpseudojonon, Pseudoiron, Methylpseudoiron und Dimethylpseudoiron sind als Riechstoffe bzw. Riechstoffzwischenprodukte von Interesse. Pseudojonon ist darüber hinaus ein bedeutendes Zwischenprodukt für die technische Herstellung von Vitamin A und 6-Methyl-hepta-3,5-dien-2-on ein begehrter Aromastoff.

EP 0 062 291 A1

**Verbessertes Verfahren zur Herstellung
mehrzahl ungesättigter Ketone**

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von mehrfach ungesättigten Ketonen, insbesondere von Verbindungen wie 6-Methyl-hepta-3,5-dien-2-on, Pseudojonon, Methylpseudojonon, Dimethylpseudojonon, Pseudoiron, Methylpseudoiron und Dimethylpseudoiron, die als Riechstoffe bzw. Riechstoffzwischenprodukte von großem wirtschaftlichen Interesse sind. Pseudojonon ist darüber hinaus ein bedeutendes Zwischenprodukt für die technische Herstellung von Vitamin A und 6-Methyl-hepta-3,5-dien-2-on ein begehrter Aromastoff.

Entsprechend ihrer technischen Bedeutung hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese Verbindungen möglichst vorteilhaft herzustellen. So sind zahllose Verfahren zur Herstellung derselben beschrieben, von denen wir hier nur die nächstliegenden erläutern möchten.

So erhält man beispielsweise nach Arosov et al (SU 138 612 von 1960) 6-Methyl-hepta-3,5-dien-2-on in 53 %iger Ausbeute, wenn man ein Gemisch aus 3-Methyl-but-2-en-1-al und Wasser (wie es bei der Oxidation von 3-Methyl-but-2-en-1-ol anfällt) unter Kühlung zu einem Gemisch aus 20 g NaOH und 160 ml trockenem Aceton gibt. Die Ausbeute ist für ein technisches Verfahren unbefriedigend.

Nach R. Fischer et al (DE-OS 2 150 992 von 1971) gelingt die Kondensation von 3-Methyl-but-2-en-1-al mit Aceton oder Methyläthylketon (Molverhältnis ca. 1/3) zu 6-Methyl-hepta-3,5-dien-2-on bzw. 7-Methyl-octa-4,6-dien-3-on in 3 Stunden bei 180°C und 45 bar in Gegenwart von ZnO in einer Ausbeute von 93, bzw. 88 % bezogen auf umgesetztes

35 Rr/P

BAD ORIGINAL

3-Methyl-but-2-en-1-al bei einem Umsatz von 76 bzw. 68 %. Nachteilig an diesem Verfahren sind lange Reaktionszeiten verbunden mit geringen Umsätzen, wodurch sich nur kleine Raum-Zeit-Ausbeuten ergeben.

5

Zur Herstellung von Pseudojonon aus Citral sind zahlreiche Methoden bekannt basierend auf der Kondensation von Citral mit Aceton in Anwesenheit von Basen in wässrigen oder nicht-wässrigen Lösungsmitteln. Im wasserfreien Medium benutzt man als Kondensationsmittel Alkalialkoholate oder Phenolate und als Lösungsmittel Alkohol oder Benzol (Russel et al, Org. Synth. Bd. III, Seiten 380 - 384 und CS-PS 85 207 von 1966).

10

15 Die Verwendung von Alkoholaten bzw. Phenolaten erfordert deren gesonderte Herstellung und stellt hohe Anforderungen an die Trockenheit aller Reaktionsteilnehmer, was die Umsetzung sehr aufwendig macht und bei der technischen Herstellung nicht sonderlich vorteilhaft ist.

20

Diese Nachteile vermeiden Verfahren zur Kondensation von Citral mit Aceton in wässrigen Lösungsmitteln, bei denen man als Kondensationsmittel Sulfite (vgl. DDR 28 759 von 1960) bzw. Alkalihydroxide einsetzt. Nachteilig an diesen Verfahren in Gegenwart von Sulfiten sind unbefriedigende Ausbeuten an Pseudojonon sowie das Auftreten schwer abtrennbarer Verunreinigungen.

25

30 Die Kondensation von Citral mit Aceton in Gegenwart wässriger Lösungen von Basen stellt eine billigere Variante dieses Verfahrens dar. Zur Kondensation von Citral mit Aceton in Anwesenheit wässriger Lösungen von Basen sind mehrere Verfahren bekannt, die sich im Verhältnis der Komponenten, in der Temperatur und/oder in der Reaktions-

35

L

dauer unterscheiden. Wir wollen uns in der Beschreibung auf die bisher vorteilhaftesten Verfahren beschränken. So ist aus Chem. Abstract 71 (1969) P 38 354x die Umsetzung von Citral mit einem großen Überschuß an Aceton in
5 Gegenwart stark verdünnter wässriger Natronlauge bei 30 bis 40°C bekannt. Man erhält bei diesem Verfahren das Pseudo-jonon in 1,5 Stunden bei 40°C in einer Ausbeute von 90 %. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß man zur Unterdrückung unerwünschter Nebenreaktionen mit extrem stark
10 verdünntem Reaktionsmedium arbeiten muß, wodurch einerseits die erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten nur sehr gering sind und andererseits sowohl der Energieaufwand bei der Verdampfung des Acetons aus dem sich unter den gegebenen Bedingungen nicht in Phasen trennenden Reaktionsgemisch
15 als auch der Aufwand bei der Extraktion aus den sehr verdünnten Lösungen extrem hoch sind.

Gemäß der SU-PS 704 938 von 1978 wird zur Vermeidung der beschriebenen Nachteile vorgeschlagen, die Umsetzung mit
20 einem 15- bis 20-fachen Acetonüberschuß und mit einem Volumenverhältnis von Aceton : Wasser im Reaktionsgemisch von 1 : 0,15 bis 1 : 0,45 durchzuführen. Die hierbei erzielten Ausbeuten sind gut. Nachteilig an diesem Verfahren ist vor allem die extrem lange Prozeßdauer von 2,5 bis
25 5 Stunden, wodurch die erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten sehr gering werden.

Gemäß der SU-PS 5 46 603 von 1974 wird vorgeschlagen, die basenkatalysierte Umsetzung von Citral mit Aceton oder
30 Methyläthylketon in Anwesenheit von Kondensationsprodukten von Citral mit Citral oder von Citral mit dem entsprechenden Keton in Mengen von 20 bis 100 %, bezogen auf eingesetztes Citral, durchzuführen. Auch bei diesem Verfahren sind die erzielten Ausbeuten recht gut. Nachteilig an
35 diesem Verfahren ist wiederum die lange Reaktionsdauer.

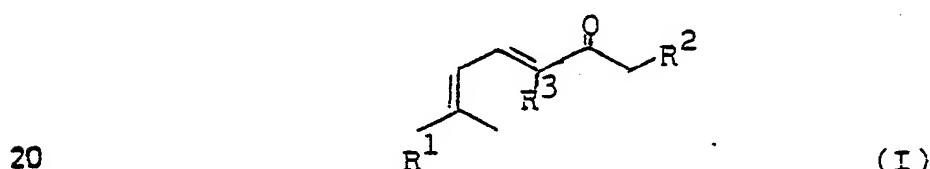
BAD ORIGINAL

Beispielsweise wird in Beispiel 2 nach einer Zulaufzeit von 2 Stunden noch 3 Stunden erwärmt. Hierdurch ergeben sich nur unbefriedigende Raum-Zeit-Ausbeuten.

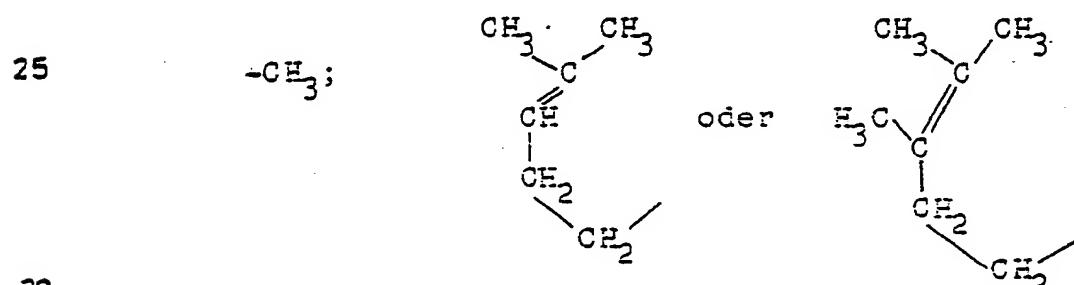
5 Es war die Aufgabe der Erfindung, das Verfahren zur Herstellung der ungesättigten Ketone der allgemeinen Formel I durch Umsetzen von α,β -ungesättigten Aldehyden mit Aceton oder Methyläthylketon in Gegenwart wässriger Alkalilauge derart zu verbessern, daß man die ungesättigten Ketone unter Vermeidung der Nachteile der bekannten Verfahren, d.h. auf einfache Weise in guten Ausbeuten bei gleichzeitigen guten Raum-Zeit-Ausbeuten erhält.

10

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung
15 ungesättigter Ketone der allgemeinen Formel I



in welcher der Rest R^1 folgende Bedeutung haben kann:

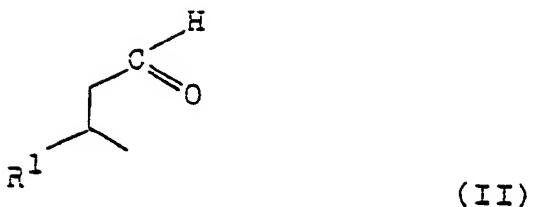


und die Reste R^2 und R^3 verschieden sind und für $-H$ oder $-CH_3$ stehen, durch Umsetzen eines Aldehyds der allgemeinen Formel II

35

BAD ORIGINAL

5



mit einem molaren Überschuß eines Ketons der allgemeinen Formel III

10



bei erhöhter Temperatur in Gegenwart einer wäßrigen Alkalilauge das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- 15 a) die Reaktion unter intensiver Durchmischung aller Reaktionspartner vornimmt,
- 20 b) hierbei eine Temperatur einhält, die 10 bis 120°C, vorzugsweise 25 bis 75°C, oberhalb des Siedepunktes der niedrigstsiedenden Reaktionskomponente liegt und
- 25 c) einen Druck von p bis 100 bar einhält, wobei p der Dampfdruck des Reaktionsgemisches bei der Reaktions-temperatur ist.

Es war sehr überraschend, daß sich die Raum-Zeit-Ausbeuten bei der Umsetzung der empfindlichen α,β -ungesättigten Aldehyde II mit Aceton oder Methyläthylketon in Gegenwart von wäßriger Alkalilauge unter den erfindungsgemäßen Bedingungen außerordentlich verbessern lassen, ohne daß die Ausbeuten an ungesättigten Ketonen durch die drastischeren Bedingungen verschlechtert werden. Bisher wurde allgemein maximal unter Rückflußtemperaturen gearbeitet

und die Notwendigkeit des Erwärmens bei dieser Umsetzung wegen den damit verbundenen Verlusten an Aceton und Citral und wegen der beschleunigten Verharzung des Reaktionsansatzes (vgl. SU-PS 704 938, Spalte 3, Zeilen 14 - 20) als Nachteil betrachtet. Die starken Vorurteile gegen höheres Erhitzen eines Reaktionsansatzes, der die Aldehyde II, das Keton III und wäßrige Alkalilauge enthält ist sehr verständlich, wenn man bedenkt, daß bekannt ist, daß α,β -ungeättigte Aldehyde, speziell in Gegenwart von Alkali, stark zu Selbstkondensationsreaktionen und Polymerisationsreaktionen neigen (vgl. z.B. H. Labbé, Bull. Soc. Chim. France 21 (1899) 407 und Thomas, Helv. Chim. Acta 59 (1976) 2261-67).

Als Aldehyde der Formel II kommen in Betracht: 3-Methyl-2-buten-1-al, 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-al (Citral) und 3,6,7-Trimethyl-2,6-octadien-1-al. Die genannten Aldehyde sind bekannte Verbindungen, die in an sich bekannter Weise hergestellt werden können.

Die verwendeten Ketone Aceton und Methyläthylketon sind handelsübliche Verbindungen. Man verwendet sie im allgemeinen in molarem Überschuß, insbesondere in Mengen von 8 bis 30, vorzugsweise 9 bis 15 Mol pro Mol Aldehyd. Geringere Mengen führen zu einer Verlängerung der Verweilzeit sowie zu Ausbeuteeinbu  en.

Mengen 脿ber 30 Mol bringen keinen wirtschaftlichen Vorteil mehr. Nicht umgesetztes Keton wird bei der Aufarbeitung zurückgewonnen und kann erneut eingesetzt werden.

Als w  rige Alkalilaugen verwendet man im allgemeinen bis 0,005 bis zu 20 gew.-%ige w  rige Lösungen von NaOH oder KOH. Für die Umsetzung mit Aceton bedient man sich vorzugsweise einer etwa 0,1 bis 15 gew.-%igen, insbesondere einer

etwa 0,3- bis 7-gew.%igen, wäßrigen Alkalihydroxidlösung, für die Umsetzung mit Methyläthylketon, vorzugsweise einer 0,5- bis 20-gew.%igen Lösung.

5 Die Alkalihydroxide verwendet man im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 0,6 Mol, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Mol pro Mol Aldehyd.

10 Ausschlaggebend für die benötigte Menge an Lauge ist u.a. der Säuregehalt des eingesetzten Aldehydes.

15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Gemisch der Aldehyde II mit den Ketonen III und der wäßrigen Alkalilauge unter intensiver Durchmischung entweder bei konstanter Reaktionstemperatur oder in einem bestimmten Temperaturintervall bei dem Reaktionsdruck umgesetzt.

20 Sehr wichtig für ein vorteilhaftes Gelingen der Umsetzung ist das intensive Durchmischen, damit das im allgemeinen zweiphasige Reaktionsgemisch sich nicht entmischt. Zum Durchmischen von Katalysatorlösung und Reaktionsteilnehmern sind alle hierfür üblichen und brauchbaren Vorrichtungen wie Rührkessel, statische Mischer (beispielsweise Sulzer-Mischer und Kenics-Mischer) und dynamische Mischer 25 (beispielsweise hochdrehende Pumpen und hochdrehende Rührorgane) sowie Mischdüsen geeignet, welche ein so intensives Durchmischen ermöglichen, daß der Durchmesser der Tropfen im Reaktionsgemisch gleich oder kleiner als 1 mm, vorzugsweise gleich oder kleiner als 0,1 mm ist. Das Durchmischen des Reaktionsgemisches kann vor dem Eintritt des Reaktionsgemisches in den Reaktor durch Mischdüsen oder andere Mischeinbauten erfolgen, wenn der Reaktor so dimensioniert ist, daß während der Umsetzung keine Entmischung eintritt. Der Reaktor kann aber auch so ausgestaltet sein, 30 daß er gleichzeitig als Mischer dient. Welcher Mischer am 35

5 "vorteilhaftesten ist, hängt von der Art der Reaktionsführung und dem Reaktionsgefäß ab. Sehr vorteilhaft ist es, die Umsetzung so durchzuführen, daß das Reaktionsgemisch den Reaktor mit konstanter Tropfengröße und konstanter Tropfenströmung durchläuft.

10 Ein weiteres wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß man bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Reaktionsgemisches bei Normaldruck und daher auch bei einem Druck oberhalb des Dampfdruckes des Reaktionsgemisches bei der Siedetemperatur arbeitet. Praktisch handelt es sich um Temperaturen, die 10 bis 120, vorzugsweise 25 bis 75°C, oberhalb des Siedepunktes der niedrigstsiedenden Reaktionskomponente liegt. Für Umsetzungen mit Aceton liegen diese Temperaturen bei 65 bis 180, vorzugsweise bei 80 bis 130°C, für Umsetzungen mit Methyläthylketon bei 90 bis 200, vorzugsweise bei 105 bis 155°C.

20 25 Der Druck kann der Dampfdruck des Gemisches bei der Reaktionstemperatur sein, er kann aber auch bis zu 100 bar, vorzugsweise bis zu 20 bar erhöht sein. Insbesondere bei kontinuierlicher Arbeitsweise ist es vorteilhaft, wenn der Druck durch Zugabe eines Inertgases auf einen Druck oberhalb des Dampfdruckes eingestellt wird.

30 Zur Erzielung eines praktisch quantitativen Umsatzes genügen unter den erfindungsgemäßen Bedingungen Verweilzeiten unterhalb von 45 Minuten, speziell unterhalb von 30 Minuten. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise im Reaktionsrohr mit vorgeheizten Ausgangsstoffen sind Verweilzeiten von 4 bis 10 Minuten die Regel.

35 Wenn man bedenkt, daß für diese Umsetzungen nach den bekannten Verfahren Verweilzeiten von 2 bis 8 Stunden und

mehr üblich sind, ergeben sich dementsprechend bei dem erfundungsgemäßen Verfahren drastische Erhöhungen der Raum-Zeit-Ausbeuten gegenüber denen der Normaldruckfahrweise.

5

Das Verfahren läßt sich kontinuierlich oder diskontinuierlich durchführen. Besonders vorteilhaft ist die kontinuierliche Arbeitsweise. Im letzteren Fall kann man sich mehrerer hintereinandergeschalteter Reaktionsgefäße oder einer 10 Reaktionskolonne bedienen. Bevorzugt verwendet man jedoch Rohrreaktoren mit geeigneten Abmessungen, insbesondere solche, in denen unter den Reaktionsbedingungen eine ausreichend turbulente Strömung herrscht, so daß sich das zweiphasige Reaktionsgemisch innerhalb des Reaktors nicht 15 entmischt.

Mit besonderem Vorteil arbeitet man so, daß man zu einem vorgeheizten Gemisch aus Aldehyd II und Keton III unter 20 den Reaktionsbedingungen die gegebenenfalls vorgeheizte Katalysatorlösung gibt. Hierbei ist die Anwendung definierter optimaler Reaktionszeiten gewährleistet.

Nach Verlassen des Kondensationsreaktors wird das Gemisch mit billigen organischen Säuren, wie Essigsäure, oder 25 billigen anorganischen Säuren, wie Schwefelsäure neutralisiert. Im Fall der Schwefelsäure kann es vorteilhaft sein, die Konzentration der Säure geringer als 10 %, insbesondere geringer als 3 % zu wählen, um das Ausfallen von 30 Natriumsulfat zu verhindern. Prinzipiell sind alle Säuren einschließlich saurer Ionenaustauscher geeignet.

Man kann aber auch das Reaktionsgemisch nach Verlassen des Kondensationsreaktors in einem Phasentrenngefäß von der Hauptmenge der Alkalilauge befreien; bevor es mit Säuren 35

neutralisiert wird. Die abgetrennte Alkalilauge kann dann erneut bei der Umsetzung verwendet werden.

Zur weiteren Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird
5 sodann das Keton III abdestilliert, wobei vorzugsweise nur ein bestimmter Teil des Wassers mit abdestilliert wird und der Rest die bei der Neutralisation gebildeten Salze in Lösung hält. Auch diese destillative Entfernung des Ketons III gestaltet sich bei der technischen Durchführung
10 des erfundungsgemäßen Verfahrens besonders vorteilhaft, da durch die hohe Reaktortemperatur das Reaktionsgemisch bereits heiß ist und das Keton schnell verdampft.

Von dem erhaltenen Destillationsrückstand wird die wäßrige
15 salzhaltige untere Phase abgetrennt. Aus der oberen organischen Phase wird das Verfahrensprodukt durch Destillation in sehr reiner Form isoliert. Hierbei fällt der nicht umgesetzte Aldehyd II im Destillationsvorlauf an. Der zurückgewonnene Aldehyd II sowie das zurückgewonnene Keton III
20 können erneut für die Reaktion eingesetzt werden.

Die Ausbeute an dem Keton I beträgt bis zu 95 % (umgerechnet als 100%iges Keton), bezogen auf eingesetzten 100%igen Aldehyd II bzw. bis zu 100 %, bezogen auf umgesetzten
25 Aldehyd II.

Die erfundungsgemäß hergestellten Verbindungen sind interessante Riechstoffe bzw. Riechstoff-Zwischenprodukte. Das Pseudojonon ist zusätzlich eine bedeutende Zwischenstufe
30 bei der technischen Vitamin-A-Synthese und 6-Methyl-hepta-3,5-dien-2-on ist ein begehrter Aromastoff.

Der besondere Vorteil des erfundungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß unter den erfundungsgemäßen Reaktionsbedingungen die Verweilzeit für die Reaktionsteilnehmer im

Reaktor ohne Verringerung der Ausbeute - und z.T. sogar unter Erhöhung der Ausbeute - drastisch erniedrigt werden kann, wodurch sich die Raum-Zeit-Ausbeute für die Umsetzung entsprechend drastisch erhöht.

5

Beispiel 1

Kontinuierliche Darstellung von 6,10-Dimethyl-undeca-
-3,5,9-trien-2-on (Pseudojonon; Ia)

10

Innerhalb einer Flüssig-Flüssig-Mischdüse wurde jeweils die aus der folgenden Tabelle ersichtliche Menge einer 4,76%igen wässrigen NaOH-Lösung in einer auf 90°C vorgeheizten Mischung aus Citral (IIa) und Aceton (IIIa) (Molverhältnis 10:1, Menge siehe Tabelle) dispergiert und die gut gemischte zweiphasige Flüssigkeit von oben nach unten durch einen 480 ml-Rohrreaktor (Rohr: 24 mm Durchmesser, 1200 mm Länge) mit von unten her zentral eingeührter Thermohülse gepumpt. Das Reaktionsrohr wurde in der Weise gleichmäßig beheizt, daß die Ofeneingangstemperatur etwa 90°C und die Ofenaustrittstemperatur etwa 110°C (genaue Werte siehe Tabelle) betrug. Der Reaktionsdruck wurde durch eine Austragsregelung auf 5 bar gehalten.

15

Nach Austritt aus dem Rohrreaktor wurde das Reaktionsgemisch gekühlt, auf Normaldruck entspannt und neutralisiert.

20

Nach Einstellen konstanter Reaktionsbedingungen wurden über jeweils 1 Stunde Zuläufe und Austräge zwecks Bestimmung der Ausbeute gemessen. Von dem neutralisierten Austrag wurde hierzu zunächst bei Normaldruck (Badtemperatur 100°C) das Aceton (wasserhaltig) abdestilliert, von dem Rückstand die Wasserphase abgetrennt und die organische

25

EOD ORIGINAL

Phase destilliert. Es wurden vier Fraktionen bei 0,1 bis 0,01 mbar genommen:

- 5 1) Druck: 0,1 mbar, Badtemperatur: bis 120°C; Siedebereich: bis 90°C.
- 10 2) Druck: 0,05 mbar, Badtemperatur: bis 160°C;
- 15 3) Druck: 0,05 mbar, Badtemperatur: bis 190°C;
- 20 4) Druck: 0,01 mbar, Badtemperatur: bis 240°C.

Die jeweils auf 1 Stunde bezogenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

15 Die Reinheit des verwendeten Citrals betrug ca. 90,2 % (Beispiele a, b und f), 72,2 % (Beispiel c), 88,9 % (Beispiel d) sowie 87,5 % (Beispiel e). In Beispiel e war der Isomerengehalt 72,0 % cis- und 15,8 % trans-Citral. Im Beispiel f wurde bei 60°C mit 2,5 %iger Schwefelsäure und in den übrigen Beispielen mit Eisessig bei Raumtemperatur neutralisiert.

25

30

35

| | | 8 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
|------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|----|----|----|----|----|
| | Beispiel | | | a | b | c | d | e | f | g | h | i | j |
| Zulaufre | C1tral | [g/h] | 735,5 | 827,1 | 986,9 | 1052,4 | 1141,4 | 1217,2 | | | | | |
| (IIa) | [Mol/h] | 4,36 | 4,90 | 4,68 | 6,14 | 6,56 | 7,21 | | | | | | |
| Aceton | [g/h] | 2531,4 | 2846,9 | 2720,8 | 3569,7 | 3811,4 | 4190,2 | | | | | | |
| (IIIa) | [Mol/h] | 43,6 | 49,0 | 46,8 | 61,4 | 65,6 | 72,1 | | | | | | |
| wässr. NaOH | [g/h] | 249,7 | 433,8 | 469,8 | 568,7 | 555,5 | 1058,0 | | | | | | |
| NaOH | [Mol/h] | 0,297 | 0,516 | 0,559 | 0,677 | 0,661 | 1,26 | | | | | | |
| Reaktions- | [°C] | 89-109 | 90-111 | 88-108 | 90-110 | 89-110 | 103-131 | | | | | | |
| temperatur | | | | | | | | | | | | | |
| Verweilzeit | [min] | 6,51 | 5,82 | 5,74 | 4,61 | 4,34 | 3,75 | | | | | | |
| Neutralisierter | [g/h] | 2866,6 | 4075,0 | 4010,0 | 6350,0 | 5500 | 8000,0 | | | | | | |
| Austrag | | | | | | | | | | | | | |
| abdest. Aceton | [g/h] | 2400,0 | 2640,6 | 2436,7 | 3145,0 | 2805,0 | 4428,6 | | | | | | |
| abgetr. Wasser | [g/h] | 343,0 | 326,0 | 358,3 | 265,0 | 385,5 | 1371,4 | | | | | | |
| Organ. Rückstand | [g/h] | 1061,0 | 1091,3 | 1177,0 | 1575,5 | 1532,5 | 2122,3 | | | | | | |
| Fraktion 1 Menge | [g/h] | 155,0 | 242,7 | 203,7 | 147,5 | 164,5 | 333,7 | | | | | | |
| Ia | [%] | 40,8 | 63,1 | 36,6 | 49,0 | 32,4 | 54,2 | | | | | | |
| IIa | [%] | 15,5 | 9,6 | 16,5 | 24,2 | 21,2 | 6,3 | | | | | | |
| Fraktion 2 Menge | [g/h] | 635,0 | 575,3 | 658,7 | 1057,5 | 1000,0 | 989,7 | | | | | | |
| Ia | [%] | 98,9 | 97,9 | 95,2 | 96,2 | 95,5 | 97,8 | | | | | | |
| IIIa | [%] | 0,2 | 0,3 | 1,1 | 1,9 | 1,4 | 0,3 | | | | | | |

| | | a | b | c | d | e | f |
|-------------------------------------|----------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| Beispiel | | | | | | | |
| Faktion 3 Menge | [g/h] | 25,0 | 42,3 | 33,3 | 33,5 | 89,0 | 69,1 |
| Ia | [%] | 98,1 | 99,9 | 89,5 | 84,4 | 79,5 | 97,2 |
| Faktion 4 Menge | [g/h] | 24,3 | 79,3 | 74,7 | 26,5 | 24,5 | 121,7 |
| Ia | [%] | 7,2 | 26,1 | 10,5 | 12,9 | 27,2 | 20,3 |
| Rückstand | [g/h] | 158,7 | 113,3 | 86,3 | 266,5 | 200,0 | 581,1 |
| Gesamtmenge Ia (100%1g) | [Mo/l/h] | 3,73 | 4,05 | 3,84 | 5,83 | 5,65 | 6,45 |
| Ausbeute bez. auf einges. C1tral | [%] | 85,6 | 82,7 | 82,1 | 95,0 | 86,1 | 89,5 |
| Umsatz | [%] | 95,0 | 94,3 | 94,3 | 94,0 | 95,1 | 97,8 |
| Ausbeute bez. auf einges. C1tral | [%] | 90,1 | 87,7 | 87,0 | 100 | 90,5 | 91,5 |

Beispiel 2

Darstellung von 3,6,9-Trimethylundeca-3,5,9-trien-2-on
(iso-Methylpseudojonon) und 7,11-Dimethyldodeca-4,6,10-
-trien-3-on (n-Methylpseudojonon)

5

22,8 g ca. 92%iges Citral (0,137 Mol) wurden zusammen mit
108 g (1,5 Mol) Methyläthylketon im Autoklaven auf 130°C
erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurden
10 12 ml 10%ige Natronlauge zugepumpt und das Reaktionsge-
misch 20 Min. bei 130° intensiv gerührt. Anschließend
wurden 40 ml einer 10%igen wäßrigen Essigsäurelösung
zugepumpt und der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt.
Nach Entspannen auf Normaldruck wurde das zweiphasige
15 Reaktionsgemisch in 500 ml n-Hexan aufgenommen und die
Wasserphase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal
mit je 250 ml Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Na-
triumsulfat getrocknet.

20 Das Lösungsmittel wurde bei 20 mbar und 50°C Badtemperatur
abdestilliert und der Rückstand (28,0 g) bei 200°C Bad-
temperatur über eine Brücke destilliert ($K_p = 56$
-112°C). Auf diese Weise wurden 21,8 g eines Gemisches
erhalten, daß nach Gaschromatogramm aus 3,6 % Citral und
25 94,7 % iso-Methylpseudojonon und n-Methylpseudojonon als
Cis-trans-Isomerengemisch bestand. Die Ausbeute berechnet
auf 100%iges Isomerengemisch betrug 73,1 % bezogen auf
100 %iges Citral, bei einem Isomerenverhältnis von ca.
15 : 85 = iso-Methylpseudojonon : n-Methylpseudojonon.

30

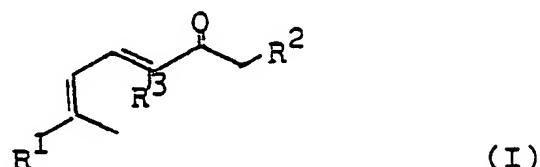
35

BAD ORIGINAL

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung ungesättigter Ketone der allgemeinen Formel I

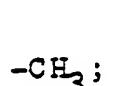
5



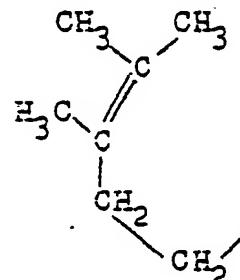
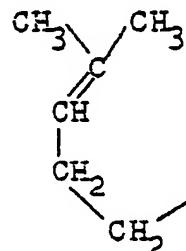
10

in welcher der Rest R^1 folgende Bedeutung haben kann:

15



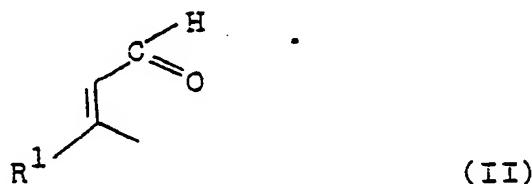
oder



20

und die Reste R^2 und R^3 verschieden sind und für H oder $-CH_3$ stehen, durch Umsetzen eines Aldehyds der allgemeinen Formel II

25



30

mit einem molaren Überschuß eines Ketons der allgemeinen Formel III

35



“ bei erhöhter Temperatur in Gegenwart einer wässrigen Alkalilauge dadurch gekennzeichnet, daß man

5 a) die Reaktion unter intensiver Durchmischung aller Reaktionspartner vornimmt,

10 b) hierbei eine Temperatur einhält, die 10 bis 120°C oberhalb des Siedepunktes der niedrigstsiedenden Reaktionskomponente liegt und

15 c) einen Druck von p bis 100 bar einhält, wobei p der Dampfdruck des Reaktionsgemisches bei der Reaktions-temperatur ist.

20 2. Verfahren zur Herstellung ungesättigter Ketone der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-zeichnet, daß man bei der Umsetzung eine Temperatur einhält, die 25 bis 75°C oberhalb des Siedepunktes der niedrigstsiedenden Reaktionskomponente liegt.

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0062291
Nummer der Anmeldung

EP 82 10 2701

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betritt: Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3) |
|---|---|---|--|
| A | DE-A-2 637 428 (BASF) * Seiten 5-9; Beispiele 2, 4 * | 1 | C 07 C 45/74 C 07 C 49/203 |
| A | FR-A-2 275 430 (KURARAY) * Seite 19, Zeilen 31-37 * | 1 | |
| ----- | | | |
| RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) | | | |
| C 07 C 45/00 C 07 C 49/00 | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | Abschlußdatum der Recherche 02-06-1982 | Prüfer BONNEVALLE E.I.H. | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)